

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Minoru KOTATO, et al.

GAU: 1745

SERIAL NO: 10/718,711

EXAMINER:

FILED: November 24, 2003

FOR: NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☒ Full benefit of the filing date International Application Serial Number PCT/JP02/04944, filed May 22, 2002, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2001-152234	May 22, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

Roland E. Martin  
Registration No. 48,082

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 1 年   5 月 2 2 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 1 - 1 5 2 2 3 4  
Application Number:

[ST. 10/C] :      [ J P 2 0 0 1 - 1 5 2 2 3 4 ]

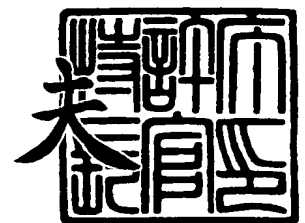
出      願      人  
Applicant(s):      三菱化学株式会社  
                         株式会社エイ・ティーバッテリー



2 0 0 3 年 1 1 月   7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 KP-10180

【提出日】 平成13年 5月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明の名称】 非水電解液二次電池

【請求項の数】 2

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 三菱化学株式会社内

【氏名】 古田土 稔

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 三菱化学株式会社内

【氏名】 鈴木 仁

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区南品川 3 丁目 4 番 1 0 号 株式会社エイ・ティーバッテリー内

【氏名】 山本 高弘

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区南品川 3 丁目 4 番 1 0 号 株式会社エイ・ティーバッテリー内

【氏名】 矢嶋 亨

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 593052763

【氏名又は名称】 株式会社エイ・ティーバッテリー

**【代理人】****【識別番号】** 100078662**【弁理士】****【氏名又は名称】** 津国 肇**【電話番号】** 03(3502)7212**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 023836**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9405339**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解液二次電池

【特許請求の範囲】

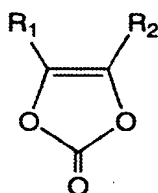
【請求項 1】 正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータとを備える電極群；前記電極群に含浸され、非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩とを含む非水電解液；を少なくとも備える二次電池において、

(1) 前記電極群が、樹脂層を含む厚さが 0.5 mm 以下のシート製の外装材に収納され、かつ

(2) 前記非水溶媒は、 $\gamma$ -ブチロラクトンと、エチレンカーボネートと、一般式 (I)：

【化 1】

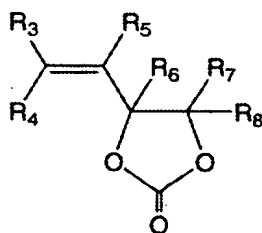
(I)



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基である) で示される少なくとも 1 種のビニレンカーボネート化合物と、一般式 (II)：

【化 2】

(II)



(式中、 $R_3$ 、 $R_4$ 及び $R_5$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1～4 の

アルキル基であり、 $R_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基又は炭素数2～7のアルケニル基である)で示される少なくとも1種のビニルエチレンカーボネート化合物とを含有し、かつ

(3) 前記非水溶媒中の前記ビニレンカーボネート化合物が、前記非水溶媒の総重量に対して0.01～5重量%であり、前記ビニルエチレンカーボネート化合物が、前記非水溶媒の総重量に対して0.01～5重量%であり、前記ビニレンカーボネート化合物と前記ビニルエチレンカーボネート化合物との合計量が、前記非水溶媒の総重量に対して0.02～6重量%であり、かつ

(4) 前記非水溶媒中の前記 $\gamma$ -ブチロラクトンが、前記非水溶媒の総体積に対して50体積%以上であり、前記エチレンカーボネートが、前記非水溶媒の総体積に対して10体積%以上である、

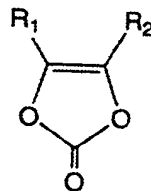
ことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータとを備え、樹脂層を含む厚さが0.5mm以下のシート製の外装材に収納される電極群；前記電極群に含浸され、非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩とを含む非水電解液；を少なくとも備える二次電池用の非水電解液であって、

(1) 前記非水溶媒は、 $\gamma$ -ブチロラクトンと、エチレンカーボネートと、一般式(I)：

【化3】

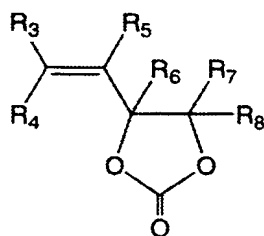
(I)



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基である)で示される少なくとも1種のビニレンカーボネート化合物と、一般式(II)：

## 【化 4】

(II)



(式中、 $R_3$ 、 $R_4$ 及び $R_5$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、 $R_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基又は炭素数2～7のアルケニル基である)で示される少なくとも1種のビニルエチレンカーボネート化合物とを含有し、かつ

(2) 前記非水溶媒中の前記ビニレンカーボネート化合物が、前記非水溶媒の総重量に対して0.01～5重量%であり、前記ビニルエチレンカーボネート化合物が、前記非水溶媒の総重量に対して0.01～5重量%であり、前記ビニレンカーボネート化合物と前記ビニルエチレンカーボネート化合物との合計量が、前記非水溶媒の総重量に対して0.02～6重量%であり、かつ

(3) 前記非水溶媒中の前記 $\gamma$ -ブチロラクトンが、前記非水溶媒の総体積に対して50体積%以上であり、前記エチレンカーボネートが、前記非水溶媒の総体積に対して10体積%以上である、  
ことを特徴とする非水電解液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解液二次電池及びそれに使用する非水電解液に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

現在、携帯電話等の携帯機器向けの非水電解液二次電池として、リチウムイオン二次電池が商品化されている。この電池では、正極としてリチウムコバルト酸

化物等のリチウム遷移金属複合酸化物材料、負極として黒鉛質材料や炭素質材料、非水電解液としてリチウム塩を溶解した有機溶媒、セパレータとして多孔質膜が用いられている。

#### 【0003】

ところで、近年、携帯機器の薄型化に伴って電池の厚さを薄くすることが要望されている。このためには、正極、負極、セパレータ及び非水電解液を収納する外装材の厚さを薄くする必要がある。

#### 【0004】

外装材の厚さを薄くした場合、電池内部のガス発生や温度上昇等の現象が直接、電池の変形、ガス噴出、発火等の事故につながることから、安全性を確保するために、電池内部のガス発生や温度上昇を極めて少なく抑える必要がある。

#### 【0005】

これに対して、特開2000-235868号公報では、樹脂層を含む厚さが0.5mm以下のシート製の外装材を具備し、電解液の非水溶媒として、 $\gamma$ -ブチロラクトンを非水溶媒全体の50体積%より多く、95体積%以下含有する非水電解液二次電池が提案されており、特に $\gamma$ -ブチロラクトンを50体積%より多く、95体積%以下含有し、更にエチレンカーボネート及びビニレンカーボネートを含む非水溶媒を含有する非水電解液二次電池が好ましいとしている。

#### 【0006】

しかし、上記の電解液を用いた場合、大電流時の放電特性やサイクル特性には効果があるが、高温保存時のガス発生に起因する電池の膨れの防止については、十分であるとはいえない。

#### 【0007】

また、特開2000-40526号公報では、充放電効率の優れた非水電解液として、ビニルエチレンカーボネート誘導体等の環状炭酸エステルを含む非水溶媒と、電解質からなることを特徴とする二次電池用非水電解液が提案されているが、 $\gamma$ -ブチロラクトン系の電解液を用いた場合には、サイクル特性が未だ充分ではなかった。

#### 【0008】



## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記問題点を鑑みてなされたものであり、高温で貯蔵した際のガス発生を抑制することにより、外装材の膨れを抑制し、かつ大電流放電特性及び充放電サイクル特性を向上することが可能な非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

本発明によれば、正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータとを備える電極群；前記電極群に含浸され、非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩とを含む非水電解液；を少なくとも備える二次電池において、

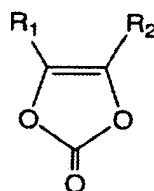
(1) 前記電極群が、樹脂層を含む厚さが0.5mm以下のシート製の外装材に収納され、かつ

(2) 前記非水溶媒は、 $\gamma$ -ブチロラクトンと、エチレンカーボネートと、一般式 (I)：

## 【0010】

## 【化5】

(I)



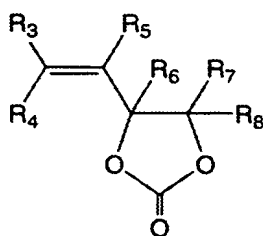
## 【0011】

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基である)で示される少なくとも1種のビニレンカーボネート化合物と、一般式 (II)：

## 【0012】

## 【化6】

(II)



## 【0013】

(式中、 $R_3$ 、 $R_4$ 及び $R_5$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、 $R_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基又は炭素数2～7のアルケニル基である)で示される少なくとも1種のビニルエチレンカーボネート化合物とを含有し、かつ

(3) 前記非水溶媒中の前記ビニレンカーボネート化合物が、前記非水溶媒の総重量に対して0.01～5重量%であり、前記ビニルエチレンカーボネート化合物が、前記非水溶媒の総重量に対して0.01～5重量%であり、前記ビニレンカーボネート化合物と前記ビニルエチレンカーボネート化合物との合計量が、前記非水溶媒の総重量に対して0.02～6重量%であり、かつ

(4) 前記非水溶媒中の前記 $\gamma$ -ブチロラクトンが、前記非水溶媒の総体積に対して50体積%以上であり、前記エチレンカーボネートが、前記非水溶媒の総体積に対して10体積%以上である、

ことを特徴とする非水電解液二次電池が提供される。

## 【0014】

## 【発明の実施の形態】

本発明による非水電解液二次電池を、図1、図2を参照して詳細に説明する。

## 【0015】

図1は、非水電解液二次電池を示す斜視図、図2は、図1のII-II線に沿う断面図である。

## 【0016】

図1、図2に示すように、電極群4は、活物質を含む正極1と活物質を含む負

極 3 と、その間に配置されたセパレータ 2 とが、渦巻状に捲回し、さらに矩形状に扁平化したものである。正極 1 に接続された外部端子 5 及び負極 3 に接続された外部端子 6 は、それぞれ電極群 4 の同一側面から外部に延出している。なお、前記電極群は、上記のように正極等を捲回・扁平化したものに限られず、正極、セパレータ及び負極を積層したものでもよい。

#### 【0 0 1 7】

外装材である外装フィルム 1 2 は、カップ型に成型されており、カップの内面側から外面側に向けてシーラントフィルム 9、ガスバリアフィルム 1 0 及び剛性を有する有機樹脂フィルム 1 1 を積層した構造を有する。外装フィルム 1 2 のカップ内には、扁平化し矩形状にした電極群 4 及び電解液が収納されている。外装フィルム 1 2 は、その折り曲げ部 1 3 d が、電極群 4 の外部端子 5、6 が延出した側面とは反対の側面側に位置し、この折り曲げ部を除くカップ周辺の 3 つの面には、シーラントフィルム 9 同士が熱シールされた、水平方向に延出したシール部 1 3 a、1 3 b、1 3 c を有する。電極群 4 の外部端子 5、6 は、前記折り曲げ部と反対側のシール部 1 3 b を通して外部に延出している。

#### 【0 0 1 8】

次に、正極 1、セパレータ 2、負極 3、非水電解液及び外装材である外装フィルム 1 2 を詳述する。

#### 【0 0 1 9】

正極 1 は、集電体の片面又は両面に、活物質及び結着剤を含む正極層を担持した構造を有する。

#### 【0 0 2 0】

前記集電体としては、例えばアルミニウム、ニッケル若しくはステンレス鋼の板又はメッシュ等が挙げられる。

#### 【0 0 2 1】

前記活物質としては、種々の酸化物、例えば二酸化マンガン、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケルコバルト複合酸化物、リチウム鉄複合酸化物、リチウムバナジウム複合酸化物や、二硫化チタン、二硫化モリブデン等のカルコゲン化合物等が挙

げられる。特に、高電圧を得ることができるため、リチウムコバルト酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ )、リチウムニッケル酸化物 ( $\text{LiNiO}_2$ )、リチウムマンガン複合酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ ) を用いることが好ましい。

#### 【0022】

前記結着剤は、活物質を集電体に保持し、活物質同士をつなぐ機能を有し、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR) 等が挙げられる。

#### 【0023】

前記正極層は、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等の導電剤を含有していてもよい。

#### 【0024】

前記正極層の、活物質、結着剤、導電剤の配合割合は、例えば、好ましくは、これらの総重量に対して、活物質 80～95 重量%、結着剤 2～7 重量%、導電剤 3～18 重量%である。

#### 【0025】

正極 1 は、正極層の集電体の片面における厚さが、通常 10～150  $\mu\text{m}$  である。集電体は、5～20  $\mu\text{m}$  の厚さを有することが好ましい。また、前記正極層は、前記集電体に対して片面塗工 (片面担持) で 3～6 倍の厚さを有することが好ましい。これにより、正極層の強度を確保するとともに、軽量化を実現することができる。

#### 【0026】

セパレータ 2 は、多孔性セパレータを使用することができる。多孔性セパレータは、材料として、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体等を含む微多孔性膜、又はこれら材料の繊維を含む織布、不織布を使用することができる。

#### 【0027】

セパレータ 2 の厚さは、5～30  $\mu\text{m}$  の範囲であることが好ましく、より好ましくは 10～25  $\mu\text{m}$  である。セパレータの厚さがこの範囲にあると、正負極間

の距離が開きすぎて内部抵抗が高まる恐れもなく、また内部ショートを防ぐのに十分なセパレータの強度も確保することができる。

#### 【0028】

セパレータの多孔度は、30～60%の範囲であることが好ましく、より好ましくは35～50%である。セパレータの多孔度がこの範囲にあると、高い電解液保持性が得られるとともに、十分なセパレータ強度も確保することができる。

#### 【0029】

セパレータの空気透過率は、30～500秒/100cm<sup>3</sup>であることが好ましい。セパレータの空気透過率がこの範囲にあると、セパレータにおける高いリチウムイオン移動度が得られるとともに、十分なセパレータ強度も確保することができる。

#### 【0030】

セパレータの熱収縮率は、120℃、1時間の熱処理後の収縮率で20%以下であることが好ましい。

#### 【0031】

負極3は、集電体の片面若しくは両面に、活物質及び結着剤を含む負極層を担持した構造を有する。

#### 【0032】

前記集電体としては、例えば銅板、銅メッシュ等が挙げられる。

#### 【0033】

前記活物質は、リチウムイオンを吸蔵・放出するものであれば、特に限定されない。例えば金属リチウム、リチウム合金、又は充放電時にリチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出、若しくはインターカレート・ディインターカレートするコークス、炭素繊維、黒鉛、メソフェーズピッチ系炭素、熱分解気相炭素物質、樹脂焼成体等の炭素質材料等が挙げられる。

#### 【0034】

前記結着剤は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、カルボキシメチルセルロース (CM

C) 等が挙げられる。

【0035】

前記負極層の、活物質、結着剤の配合割合は、例えば、これらの総重量に対して、活物質 90～99 重量%、結着剤 1～10 重量%であり、必要により、導電剤を含有していてもよい。

【0036】

負極 3 は、負極層の集電体の片面における厚さが、通常 10～150  $\mu\text{m}$  である。集電体は、5～20  $\mu\text{m}$  の厚さを有することが好ましい。また、前記負極層は、前記集電体に対して片面塗工（片面担持）で 3～6 倍の厚さを有することが好ましい。これにより、負極層の強度を確保するとともに、軽量化を実現することができる。

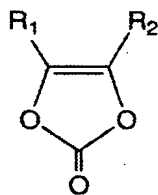
【0037】

前記非水電解液は、 $\gamma$ -ブチロラクトンと、エチレンカーボネートと、一般式 (I) :

【0038】

【化 7】

(I)



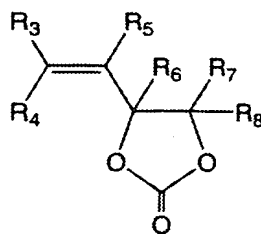
【0039】

（式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基である）で示されるビニレンカーボネート化合物と、一般式 (II) :

【0040】

## 【化 8】

(II)



## 【0041】

(式中、 $R_3$ 、 $R_4$ 及び $R_5$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、 $R_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基又は炭素数2～7のアルケニル基である)で示されるビニルエチレンカーボネート化合物とを含有し、かつ、非水溶媒中の前記ビニレンカーボネート化合物が、非水溶媒の総重量に対して0.01～5重量%であり、前記ビニルエチレンカーボネート化合物が、非水溶媒の総重量に対して0.01～5重量%であり、前記ビニレンカーボネート化合物と前記ビニルエチレンカーボネート化合物との合計量が、非水溶媒の総重量に対して0.02～6重量%であり、かつ、非水溶媒中、 $\gamma$ -ブチロラクトンが、非水溶媒の総体積に対して50体積%以上であり、エチレンカーボネートが、非水溶媒の総体積に対して10体積%以上である。なお、本発明において使用する非水溶媒は、少なくとも上記4種以上の溶媒を各所定量の割合で含有して、合計100体積%又は100重量%となるものであるが、上記4種以上の溶媒に後述する低粘度溶媒等を残部非水溶媒として、20体積%以下の量で含有することができる。

## 【0042】

前記非水溶媒は、上記の組成を有することにより、高温で貯蔵した際のガス発生が抑制され、外装材の膨れが防止されるとともに、大電流放電特性及び充放電サイクル特性を向上することができる。

## 【0043】

一般式(I)で示されるビニレンカーボネート化合物において、 $R_1$ 、 $R_2$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、 $R_1$ 、 $R_2$ が

炭素数 1～4 のアルキル基の場合、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基が挙げられるが、特に、メチル基、エチル基が好ましい。

#### 【0044】

そして、このような一般式 (I) で示されるビニレンカーボネート化合物としては、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、4, 5-ジメチルビニレンカーボネート、4, 5-ジエチルビニレンカーボネート等が挙げられるが、ビニレンカーボネート、4, 5-ジメチルビニレンカーボネートが好ましく、ビニレンカーボネートが特に好ましい。これらのビニレンカーボネート化合物は、1種類でも、又は2種以上混合して使用してもよい。

#### 【0045】

前記ビニレンカーボネート化合物は、非水溶媒の総重量に対して 0.01～5 重量%であり、特に 0.1～3 重量%が好ましい。

#### 【0046】

一般式 (II) で示されるビニルエチレンカーボネート化合物において、 $R_3$ 、 $R_4$ 及び $R_5$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基であり、 $R_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基又は炭素数 2～7 のアルケニル基であり、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ が、炭素数 1～4 のアルキル基のである場合、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基が挙げられるが、特に、メチル基、エチル基が好ましい。また、 $R_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ が、炭素数 2～7 のアルケニル基である場合、ビニル基、1-メチルビニル基、2-メチルビニル基、プロペニル基、1-メチルプロペニル基、2-メチルプロペニル基、3-メチルプロペニル基、ブテニル基等が挙げられる。

#### 【0047】

そして、このような一般式 (II) で示されるビニルエチレンカーボネート化合物としては、4-ビニルエチレンカーボネート、4-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4-エチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4-*n*-プロ



ピル-4-ビニルエチレンカーボネート、5-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4,4-ジビニルエチレンカーボネート、4,5-ジビニルエチレンカーボネート等が挙げられるが、4-ビニルエチレンカーボネート、4-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4,5-ジビニルエチレンカーボネートが好ましく、4-ビニルエチレンカーボネートが特に好ましい。これらのビニルエチレンカーボネート化合物は、1種類でも、又は2種以上混合して使用してもよい。

#### 【0048】

前記ビニルエチレンカーボネート化合物は、非水溶媒の総重量に対して0.01～5重量%であり、特に0.1～3重量%が好ましい。

#### 【0049】

さらに、前記ビニレンカーボネート化合物と前記ビニルエチレンカーボネート化合物の合計量は、非水溶媒の総重量に対して0.02～6重量%であり、特に0.2～5重量%が好ましい。前記ビニレンカーボネート化合物と前記ビニルエチレンカーボネート化合物の合計量がこの範囲にあると、初期の充電時から、ビニレンカーボネート化合物とビニルエチレンカーボネート化合物由来の複合被膜が、負極表面上に形成されると考えられ、この複合被膜が、高温においても比較的安定であると推定され、その結果、高温で貯蔵した際のガス発生が抑制されるとともに、充放電サイクル特性及び大電流放電特性を向上することができると考えられる。

#### 【0050】

前記非水溶媒において、 $\gamma$ -ブチロラク톤の組成比率は、混合非水溶媒全体の体積に対して50体積%以上である。 $\gamma$ -ブチロラク톤の組成比率が、50%未満であると、高温時にガスが発生し易くなる。 $\gamma$ -ブチロラク톤のより好ましい範囲は、60～85体積%であり、更に好ましい範囲は65～85体積%である。

#### 【0051】

前記非水溶媒において、エチレンカーボネートの組成比率は、混合非水溶媒全体の体積に対して10体積%以上である。エチレンカーボネートの組成比率が、

10体積%以上であると、負極の充放電効率を高め、充放電サイクル特性と大電流放電特性を大幅に向上することができる。

#### 【0052】

また、電解液には、プロピレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート及び芳香族化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種からなる溶媒を混合すると、充放電サイクル特性を高める点で望ましい。

#### 【0053】

さらに、電解液に混合するその他の溶媒として、溶媒粘度を低下させる観点から、低粘度溶媒を非水溶媒の総体積に対して、20体積%以下の量で含めることができる。低粘度溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート、ジメトキシエタン等の鎖状エーテル、テトラヒドロフラン等の環状エーテル等が挙げられる。

#### 【0054】

前記非水電解液に含まれる電解質は、例えば過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ )、六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、四フッ化ホウ酸リチウム ( $\text{LiBF}_4$ )、六フッ化ヒ素リチウム ( $\text{LiAsF}_6$ )、トリフルオロメタスルホン酸リチウム ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム [ $(\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ] 等のリチウム塩 (電解質) が挙げられる。中でも  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$  を用いるのが好ましい。

#### 【0055】

前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5～2.0モル/1とすることが望ましい。

#### 【0056】

前記非水電解液には、セパレータとの塗れ性を良くするために、トリオクチルフォスフェート等の界面活性剤を、非水溶媒総重量に対して0.1～1重量%の範囲で添加してもよい。

#### 【0057】

前記非水電解液の量は、特に限定されないが、電池単位容量100mAh当たり

0.2～0.6gにすることが好ましい。非水電解液量がこの範囲にあると、正極と負極のイオン伝導度を十分に保つことができ、また電解液量が多量になり、フィルム製の外装材による封止が困難になる恐れもない。非水電解液量のより好ましい範囲は、電池単位容量100mAh当たり0.25～0.55gである。

#### 【0058】

外装材である外装フィルム12は、前記電極群4及び前記非水電解液を収納する。外装フィルム12の厚さは、0.5mm以下であり、好ましくは0.05mm～0.3mmであり、より好ましくは0.05mm～0.25mmであり、0.05mm～0.15mmが特に好ましい。外装フィルムの厚さがこの範囲にあると、電池の重量当たりの容量が低下することなく、また、外装材の可撓性（flexibility）に由来する、電極群又は非水電解液から発生するガスによる変形や破損を受けにくくなる。

#### 【0059】

外装フィルム12の材料は、シート製であり、外装フィルム12は、シーラントフィルム9とガスバリアフィルム10と剛性を有する有機樹脂フィルム11とを備える。

#### 【0060】

シーラントフィルム9は、例えばポリエチレン（PE）フィルム、ポリプロピレン（PP）フィルム、ポリプロピレンーポリエチレン共重合体フィルム、アイオノマーフィルム、エチレンビニルアセテート（EVA）フィルム等を用いることができる。特に、封止部を強固にするため、ポリプロピレンフィルムが好ましい。

#### 【0061】

外装フィルム12のガスバリアフィルム10は、外部からの物質の浸入を防止するものであり、アルミニウム、ステンレス鋼、鉄、銅、ニッケル等が挙げられる。中でも、軽量で水分の遮断機能が高いアルミニウム箔が好ましい。このアルミニウム箔は、例えば20～100 $\mu$ mの厚さを有することが好ましい。

#### 【0062】

外装フィルム12に剛性を付与する有機樹脂フィルム11は、例えばポリエチ

レンテレフタレート (PET) フィルム、ナイロンフィルム等を用いることができる。

#### 【0063】

次に、本発明に係る非水電解液二次電池の製造方法の一例について説明する。ただし、本発明に係る非水電解液二次電池の製造方法は、以下の形態に限定されるものではない。

#### 【0064】

まず、正極と負極との間にセパレータを配置して、これらを渦巻状に捲回して、ほぼ円筒状物とした後、例えば、室温で圧力  $10 \sim 30 \text{ kg/cm}^2$  の条件の下で、加圧成形し、正極、セパレータ、負極及びセパレータが渦巻状に捲回され、かつ扁平状をなす電極群を作製する。なお、この捲回時に正負極に外部端子を例えば溶接により接続する。

#### 【0065】

次いで、シーラントフィルム、ガスバリアフィルム及び剛性を有する有機樹脂フィルムをこの順で積層した外装フィルム素材を、内面側にシーラントフィルムが位置するように、カップ型に成型した外装フィルムを用意する。この外装フィルムのカップ内に、前記電極群を、その正負極の外部端子が外装フィルムの折り曲げ部の反対側に延出するように収納する。続いて、この外装フィルムを、前記電極群に被さるように折り曲げ、カップ周辺の面（シーラントフィルム）を重ねる。引き続き、前記外装フィルムの重ね合わされた面のうち、所定の未シール部を残して、熱シールによりシール部を形成する。

#### 【0066】

次いで、非水電解液を前記外装フィルムの未シール部を通して注液し、未シール部を熱シールにより封止し、前述した図1及び図2に示すような構造を有する非水電解液二次電池を製造する。

#### 【0067】

#### 【実施例】

以下、実施例により、本発明をさらに具体的に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、これらの実施例に限定されるものではない。

## (実施例 1)

## &lt;外装フィルムの作製&gt;

ポリプロピレンフィルム（シーラントフィルム）、厚さ  $40\text{ }\mu\text{m}$  のアルミニウム箔（ガスバリアフィルム）及びナイロンフィルム（剛性を有する有機樹脂フィルム）をこの順に積層した外装フィルム素材を、内面側にポリプロピレンフィルム（シーラントフィルム）がくるように、矩形状カップに成型した後、所定の寸法に裁断することにより外装フィルム（合計厚さ： $100\text{ }\mu\text{m}$ ）を作製した。

## 【0068】

## &lt;正極の作製&gt;

活物質としての  $\text{LiCoO}_2$  粉末 89 重量部と、導電フィラーとしてのグラファイト粉末 8 重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン樹脂 3 重量部とを、N-メチルピロリドン 25 重量部に混合して、ペーストを調製した。次に、このペーストを、アルミニウム箔（厚さ： $15\text{ }\mu\text{m}$ ）の両面に塗布し、乾燥し、さらにプレス加工、スリット加工を施してリール状の正極を作製した。

## 【0069】

## &lt;負極の作製&gt;

鱗片状グラファイトカーボン 100 重量部を、カルボキシメチルセルロースとスチレン-ブタジエンの架橋ゴムラテックス粒子との合計が 2 重量部を含む水溶液に混合して、ペーストを調製した。このペーストを銅箔（厚さ： $15\text{ }\mu\text{m}$ ）両面（部分的に片面になる箇所を含む）に塗布し、乾燥し、さらにプレス加工、スリット加工を施してリール状の負極を作製した。

## 【0070】

## &lt;非水電解液の調製&gt;

エチレンカーボネートと $\gamma$ -ブチロラク톤を 1：2 の体積比で混合した混合溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム（ $\text{LiBF}_4$ ）を 1.2 モル/l、ビニレンカーボネートを非水溶媒の総重量に対して 0.5 重量%、及び 4-ビニルエチレンカーボネートを非水溶媒の総重量に対して 0.5 重量% 加え、溶解して非水電解液を調製した。

## 【0071】

### ＜電極群の作製＞

前記正負極の間及び正極側にポリエチレン製微多孔膜（多孔度：50%）を配置し、前記正負極に外部リード端子を超音波溶接し、その後捲回機により渦巻状に捲回して100個の円筒状物を作製した。次に、これら円筒状物を、室温で圧力1～3MPaの条件下で、加圧成形し扁平状の電極群を作製した。

#### 【0072】

### ＜非水電解液二次電池の組立＞

前記外装フィルムのカップ内に、前記扁平状電極群を、その正負極の外部端子が、外装フィルムの折り曲げ部とは反対側の縁部から、外部に延出するように収納した。次に、この外装フィルムを、前記電極群に被さるように折り曲げ、カップ周辺の面（シーラントフィルム）を重ね、外装フィルムの重ね合わされた面のうち、所定の未シール部を残して、熱シールしてシール部を形成した。その後、85℃の真空オーブンに設置して水分除去のために12時間の乾燥を行った。

#### 【0073】

前記非水電解液を、前記外装フィルムの未シール部を通して注液し、未シール部を熱シールすることにより、前述した図1及び図2に示すように扁平状電極群4及び電解液を、ポリプロピレンフィルム9とアルミニウム箔10とナイロンフィルム11とをこの順序で積層した外装フィルム12のカップ内に収納して、密閉した構造を有する非水電解液二次電池を20個、製造した。

#### 【0074】

### （実施例2）

非水電解液としてエチレンカーボネートと $\gamma$ -ブチロラクトンを1：3の体積比で混合した混合溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム（ $\text{LiBF}_4$ ）を1.2モル/l、ビニレンカーボネートを非水溶媒の総重量に対して0.25重量%、及びビニルエチレンカーボネートを非水溶媒の総重量に対して1.0重量%加え、溶解して調製したものを使用したこと以外は、実施例1と同様にして、20個の非水電解液二次電池を製造した。

#### 【0075】

### （比較例1）

非水電解液として、エチレンカーボネートと $\gamma$ -ブチロラク톤を1:2の体積比で混合した混合溶媒に、四フッ化ホウ酸リチウム ( $\text{LiBF}_4$ ) を1.2モル/l、ビニレンカーボネートを非水溶媒の総重量に対して1.2重量%加え、溶解して調製したものを使用したこと以外は、実施例1と同様にして、20個の非水電解液二次電池を製造した。

#### 【0076】

(比較例2)

非水電解液として、エチレンカーボネートと $\gamma$ -ブチロラク톤を1:2の体積比で混合した混合溶媒に、四フッ化ホウ酸リチウム ( $\text{LiBF}_4$ ) を1.2モル/l、ビニルエチレンカーボネートを非水溶媒の総重量に対して1.0重量%加え、溶解して調製したものを使用したこと以外は、実施例1と同様にして、20個の非水電解液二次電池を製造した。

#### 【0077】

(比較例3)

非水電解液として、エチレンカーボネートと $\gamma$ -ブチロラク톤を1:2の体積比で混合した混合溶媒に、四フッ化ホウ酸リチウム ( $\text{LiBF}_4$ ) を1.2モル/l溶解して調製したものを使用したこと以外は、実施例1と同様にして、20個の非水電解液二次電池を製造した。

#### 【0078】

実施例1、2及び比較例1～3の非水電解液二次電池について、高温貯蔵試験での膨れ、大電流放電率、充放電サイクル特性を評価した。それぞれについて平均した結果を表1に示す。

#### 【0079】

【表 1】

	非水溶媒の組成	①85℃貯蔵後膨れ	②〔(3CmA での放電量) / (0.5CmA での放電量)〕 ×100	③500 サイクル後維持率
実施例 1	EC/BL (体積比 1:2) ビニルカーボネート 0.5 重量% ジメチルエチレンカーボネート 0.5 重量%	1.5%	93.2%	89.3%
実施例 2	EC/BL (体積比 1:3) ビニルカーボネート 0.25 重量% ジメチルエチレンカーボネート 1.0 重量%	1.0%	90.5%	87.5%
比較例 1	EC/BL (体積比 1:2) ビニルカーボネート 1.2 重量%	8.8%	93.5%	88.5%
比較例 2	EC/BL (体積比 1:2) ジメチルエチレンカーボネート 1.0 重量%	1.3%	78.0%	72.4%
比較例 3	EC/BL (体積比 1:2)	2.2%	77.3%	63.6%

EC：エチレンカーボネート

BL：γ-ブチロラクトン

## 【0080】

なお、電池特性の評価は、次の方法で行った。

## 【0081】

高温で貯蔵した際の外装材の変形は、85℃貯蔵後膨れで評価を行った。85℃貯蔵後膨れは、満充電状態の電池を、85℃で24時間貯蔵した後の電池の膨れ（膨れ量を貯蔵前の電池厚みで割り%表示したもの）であり、この値が小さいほど、高温での変形が小さい。

## 【0082】

大電流放電特性は、〔(3CmAでの放電量) / (0.5CmAでの放電量)〕×100(%)で評価を行った。この値が大きいほど、大電流放電特性に優れる。ここで、1CmAとは満充電の電池を1時間で放電し得る電流を意味する。

## 【0083】

充放電サイクル特性は、500サイクル後維持率で評価を行った。500サイクル後維持率は、1CmAで充放電サイクルを行ったときの500サイクル後の初回の容量に対する維持率(%)であり、この値が大きいほど、充放電サイクル特性に優れる。

## 【0084】

表1から明らかなように実施例1及び2と比較すると、非水溶媒にビニルエチ



レンカーボネートを含むしない比較例 1 では高温貯蔵試験での膨れが大きい。一方非水溶媒に、ビニレンカーボネートを含むしない比較例 2、及び非水溶媒に、ビニレンカーボネートとビニルエチレンカーボネートの両方を含むしない比較例 3 では、大電流放電特性及び充放電サイクル特性が悪いことがわかる。

#### 【0085】

#### 【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば、高温で貯蔵した際の外装材の変形が抑制され、大電流放電特性及び充放電サイクル特性が向上された非水電解液二次電池を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図 1】

本発明の非水電解液二次電池の一実施例を示す斜視図である。

#### 【図 2】

図 1 の II-II 線に沿う断面図である。

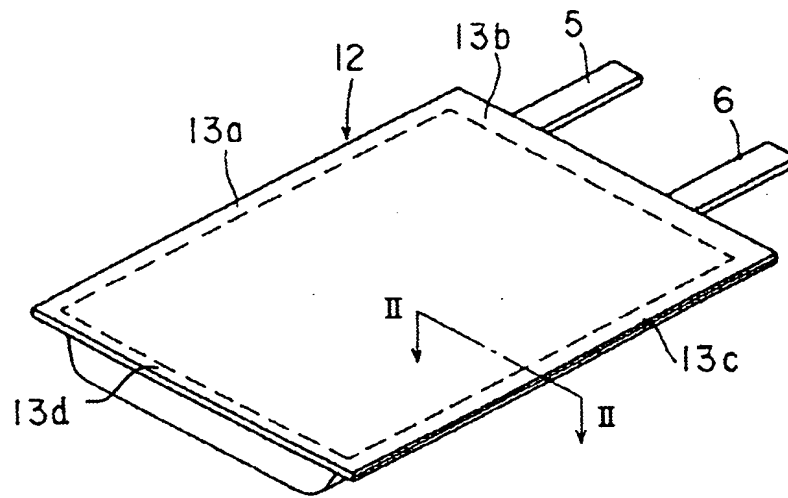
#### 【符号の説明】

- 1 正極
- 2 セパレータ
- 3 負極
- 4 電極群
- 5, 6 外部端子
- 9 シーラントフィルム
- 10 ガスバリアフィルム
- 11 有機樹脂フィルム
- 12 外装フィルム
- 13 a、13 b、13 c シール部
- 13 d 折り曲げ部

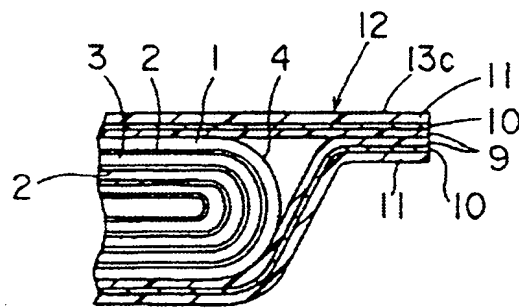
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温で貯蔵した際の外装材の変形が抑制され、大電流放電特性及び充放電サイクル特性が向上された非水電解液二次電池の提供。

【解決手段】 電極群と、非水電解液とを備える二次電池において、

(1) 電極群が、樹脂層を含む厚さが0.5mm以下のシート製の外装材に収納され、かつ

(2) 前記非水電解液の非水溶媒が、 $\gamma$ -ブチロラクトンと、エチレンカーボネートと、少なくとも1種のビニレンカーボネート化合物と、少なくとも1種のビニルエチレンカーボネート化合物とを含有し、かつ

(3) ビニレンカーボネート化合物、ビニルエチレンカーボネート化合物及びこれらの合計量が、非水溶媒の総重量に対して、それぞれ0.01～5重量%、0.01～5重量%及び0.02～6重量%であり、かつ

(4)  $\gamma$ -ブチロラクトン及びエチレンカーボネートが、非水溶媒の総体積に対して、それぞれ50体積%以上及び10体積%以上である、ことを特徴とする非水電解液二次電池。

【選択図】 なし

特願 2001-152234

出願人履歴情報

識別番号

[000005968]

- |          |                   |
|----------|-------------------|
| 1. 変更年月日 | 1994年10月20日       |
| [変更理由]   | 名称変更              |
| 住 所      | 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 |
| 氏 名      | 三菱化学株式会社          |
|          |                   |
| 2. 変更年月日 | 2003年10月10日       |
| [変更理由]   | 住所変更              |
| 住 所      | 東京都港区芝五丁目33番8号    |
| 氏 名      | 三菱化学株式会社          |

特願 2 0 0 1 - 1 5 2 2 3 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 9 3 0 5 2 7 6 3 ]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 1 2 月 1 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

神奈川県川崎市幸区堀川町 7 2 番地

氏 名

株式会社エイ・ティーバッテリー

2. 変更年月日

2 0 0 0 年 4 月 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都品川区東品川 4 丁目 1 0 番 2 7 号

氏 名

株式会社エイ・ティーバッテリー